

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-126534

(P2005-126534A)

(43) 公開日 平成17年5月19日 (2005.5.19)

(51) Int. Cl. ⁷

C08L 75/04

B29C 41/18

//(C08L 75/04

C08L 35:00)

B29K 75:00

F 1

C08L 75/04

B29C 41/18

C08L 75/04

C08L 35:00

B29K 75:00

テーマコード (参考)

4F205

4J002

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-362460 (P2003-362460)

(22) 出願日 平成15年10月22日 (2003.10.22)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(74) 代理人 100104813

弁理士 古谷 信也

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
洋化成工業株式会社内

(72) 発明者 西岡 尚吾

京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラッシュ成形用樹脂粉末組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 スラッシュ成形において、ブロッキング防止剤は、金型汚れを起こし、それに伴い離型抵抗が重くなり、また得られた表皮表面の光沢が低下し外観が悪化するという問題点があることに鑑みて、金型汚れを起こさないブロッキング防止剤を見出し、これを用いたスラッシュ成形用の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を主体とし、成形温度で熔融せず架橋構造を有するマレイミド共重合体微粒子粉末を含有するスラッシュ成形用樹脂粉体組成物。微粒子粉末として例えばN-シクロヘキシルマレイミドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの共重合物がヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートで架橋されてなるものを使用する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）を主体とし、成形温度で溶融せず架橋構造を有するマレイミド共重合体（A0）微粒子粉末（A）を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物。

【請求項2】

上記微粒子粉末（A）の平均粒径が0.1 μm 以上100 μm 以下である請求項1記載の樹脂粉末組成物。

【請求項3】

前記マレイミド共重合体（A0）がポリイソシアネートで架橋されてなる請求項1又は2記載の樹脂粉末組成物。

【請求項4】

前記マレイミド共重合体（A0）が、N-シクロヘキシルマレイミドと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの共重合物がヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートで架橋されてなるものである請求項1～3いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項5】

前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）と前記マレイミド共重合体微粒子粉末（A）とが、必要に応じて添加される添加剤（D）と共にドライブレンドされてなる請求項1～4いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項6】

前記マレイミド共重合体微粒子粉末（A）が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）に対して0.1重量%以上5重量%以下含有されてなる請求項1～5いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項7】

前記マレイミド共重合体微粒子粉末（A）の数平均分子量が5,000以上20,000以下である請求項1～6いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項8】

請求項1～7いずれか記載のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物からなるウレタン樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インストルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の成形用素材として適する、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を主体とする、スラッシュ成形用の樹脂粉末組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来は、インストルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の表皮材として、塩化ビニル系粉末スラッシュ成形品が用いられる場合が多い。

【0003】

しかしながら塩化ビニル系材料は、長期間使用されると熱、光等により中に含まれる可塑剤が表面に移行し、ソフト感が損なわれる。また廃車後焼却処理をする際発生する塩化水素ガスにより、焼却炉が腐食するといった問題が指摘されている。

これらの問題を解決するために、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を主体とする粉末スラッシュ成形材料の開発が進められている。粉末スラッシュ成形法は、200～240℃に加熱した金型内に粉末を充填し、回転させて金型内面に粉末を溶着させ、未溶着粉末は金型から排出させ、回収することにより表皮材を成形する方法である。

【0004】

しかしながら、スラッシュ成形用の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末は、放置すると経時

的にブロッキングを起こし、粉体流動性が悪くなる。これらの現象を改良するために、ブロッキング防止剤として、マレイミド重合体微粒子粉末を添加したり、160℃以下で熱溶解しない熱可塑性樹脂粉末を添加する等の試みがなされている（例えば特許文献1、特許文献2参照。）。

【0005】

【特許文献1】特開平10-77403号公報（特許請求の範囲、第3～4頁）

【特許文献2】特開2000-17033号公報（特許請求の範囲、第5～6頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記ブロッキング防止剤を用いた熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末は、金型汚れを起こし、それに伴い離型抵抗が重くなり、また得られた表皮表面の光沢が低下し外観が悪化するという問題点がある。

本発明の課題は、金型汚れを起こさないブロッキング防止剤を見出し、これを用いたスラッシュ成形用の熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は鋭意研究した結果、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末組成物に、架橋構造を有するマレイミド共重合体粉末を添加すれば、金型汚れを起こさずブロッキングも防止できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）を主体とし、成形温度で溶解せず架橋構造を有するマレイミド共重合体（A0）微粒子粉末（A）を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物である。

【発明の効果】

【0009】

架橋構造を有するマレイミド共重合体微粒子粉末が配合された本発明の樹脂粉末組成物をスラッシュ成形に使用すると、成形時の組成物の溶解性を損なうことなく、金型汚れを防ぐことができ、連続で成形した際の成形性の悪化および成形表皮の品質低下を回避することができるという効果を奏する。上記効果を奏することから、本発明の樹脂粉末組成物はスラッシュ成形用材料として有用である。

以下に本発明について説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で用いる架橋構造を有するマレイミド共重合体（A0）（以下単に（A0）ともいう）は、必須構成成分として、マレイミド単量体（a01）（以下単に（a01）ともいう）、マレイミド単量体と共重合可能な活性水素を有する単量体（a02）（以下単に（a02）ともいう）および架橋剤成分（a03）（以下単に（a03）ともいう）からなり、必要によりマレイミド単量体と共重合可能で活性水素を有しない単量体（a04）（以下単に（a04）ともいう）を構成成分とすることができる。

【0011】

上記マレイミド単量体（a01）の具体例としては、N-脂肪族炭化水素基マレイミド〔N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-デシルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-オクタデシルマレイミド等〕、N-脂環式炭化水素基マレイミド〔N-シクロヘキシルマレイミド、N-2-エチルヘキシルマレイミド、N-シクロデシルマレイミド等〕、N-芳香族炭化水素基マレイミド〔N-フェニルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニル-2-クロロマレイミド、N-ベンジル-2-メチルマレイミド等〕等が挙げられる。これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、N-脂環式炭化水素基マレイミ

ド、およびN-脂肪族炭化水素基マレイミドが好ましく、N-シクロヘキシルマレイミドがさらに好ましい。

【0012】

また、上記マレイミド単量体と共重合可能な活性水素を有する単量体(a02)としては、以下のものが挙げられる。

(a021) ヒドロキシル基含有ビニルモノマー

(1) (メタ) アクリレートエステル類

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等。

(2) アルコール類

(メタ)アリールアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1、4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリールエーテル等。

(3) 含窒素モノマー

N-メチロール(メタ)アクリルアミド等。

(4) その他

ヒドロキシスチレン等。

(a022) アミノ基含有ビニルモノマー

アミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等。

(a023) カルボキシル基含有ビニルモノマー

(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニルモノマー等。

上記の中で(a021)ヒドロキシル基含有ビニルモノマーが好ましく、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートエステル類がさらに好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが最も好ましい。

【0013】

上記架橋剤成分(a03)としては、有機ポリイソシアネート(a031)、ポリエポキシ化合物(a032)、ポリカルボン酸化合物(a033)が挙げられる。これらの中で、好ましいものは有機ポリイソシアネート(a031)である。

上記有機ポリイソシアネート(a031)(以下単に(a031)ともいう)としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。(a031)には、2〜5個またはそれ以上(好ましくは2個)のイソシアネート基(NCO基)を有する、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2〜18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4〜15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8〜15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよび炭素数6〜20の芳香族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性体(カーボジイミド変性体、ウレタン変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体など)並びにこれらの2種以上の混合物が含まれる。

【0014】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネートおよび2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート;トリイソシアネート、例えば1,6-11-ウンデカントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0015】

脂環式ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキシレン-1, 2-ジカルボキシレートおよび2, 5-または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

芳香脂族ポリイソシアネートとしては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートおよび α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0016】

芳香族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート、例えば1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4'-および/または2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよび1, 5-ナフチレンジイソシアネート；および3官能以上のポリイソシアネート（トリイソシアネートなど）、例えばポリフェニルメタンポリイソシアネート（クルードMDI）が挙げられる。

【0017】

これらのうちで好ましいのは有機ジイソシアネートである。また、耐光性の観点から好ましいのは非芳香族（脂肪族、脂環式および芳香脂族）ポリイソシアネート、とくに脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの併用である。最も好ましいのは、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添MDIおよびイソホロンジイソシアネートである。

【0018】

上記ポリエポキシ化合物（a032）としては、脂肪族、脂環族、複素環あるいは芳香族のいずれであってよい。

【0019】

芳香族のポリエポキシド（a0321）としては、例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル体が挙げられ、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキザール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体が挙げられる。

さらに、本発明において前記芳香族のポリエポキシドとして、例えば、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

【0020】

複素環のポリエポキシド（a0322）としては、例えば、トリスグリシジルメラミン

が挙げられる。

【0021】

脂環族のポリエポキシド(a0323)としては、例えば、ビニルシクロヘキサジエポキシド、リモネンジエポキシド、ジシクロペンタジエポキシド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサカンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、およびビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミンが挙げられる。また、脂環族のポリエポキシドとしては、前記芳香族ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む。

【0022】

脂肪族のポリエポキシド(a0324)としては、例えば、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、およびソルビトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、例えば、ジグリシジルアジペートが挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

また、本発明において脂肪族としては、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。

【0023】

これらのうち、好ましいのは脂肪族および脂環族ポリエポキシドである。

【0024】

ポリカルボン酸化合物(a033)としては、従来ポリエステル樹脂合成に用いられているものを使用でき、例えば、炭素数4~15の脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]、炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸など]、トリカルボン酸[トリメリット酸]これらのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエチルエステルなど)、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0025】

これらのうち好ましいのは脂肪族ジカルボン酸である。

【0026】

上記マレイミド単量体と共重合可能で活性水素を有しない単量体(a04)としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系のモノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルニトリル、酢酸ビニル、無水マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸のアルキルエステル類等が挙げられる。

【0027】

上記(a01)、(a02)、(a03)および(a04)の重量比は、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、好ましくは59~98:1~20:0.1~1:0~20、さらに好ましくは74.4~94.7:5~15:0.2~0.6:0.1~10である。

(a02)中の活性水素に対し(a03)の該活性水素と反応する官能基の当量比は、金型汚染性の観点から好ましくは1.0:0.01~0.5、さらに好ましくは1.0:

0.03～0.2である。

【0028】

架橋構造を有するマレイミド共重合体(A0)の好ましい具体例としては、N-シクロヘキシルマレイミドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体を脂肪族ジイソシアネートで架橋したもの、N-エチルマレイミドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体を脂環族ジイソシアネートで架橋したもの等が挙げられる。これらマレイミド共重合体(A0)は1種を単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。特に好ましいものは、ポリウレタン樹脂との相溶性からN-シクロヘキシルマレイミドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの共重合体をヘキサメチレンジイソシアネート及び/又はイソホロンジイソシアネートで架橋したものである。

【0029】

架橋構造を有するマレイミド共重合体(A0)の製造方法としては、例えば以下の2通りの方法が挙げられる。

(1) まず、マレイミド単量体と共重合可能な活性水素を有する単量体(a02)の活性水素部分と架橋剤成分(a03)を反応させる。しかるのち、該反応生成物とマレイミド単量体(a01)、必要によりマレイミド単量体と共重合可能で活性水素を有しない単量体(a04)を加えて重合させて、(A0)を得る方法。

(2) (a01)及び(a02)、必要により(a04)を加えて重合させ、重合体を得る。該重合体に(a03)を加えて、架橋反応を行わせ(A0)を得る方法。

上記のうち、(1)が好ましい。

【0030】

(a02)中の活性水素と架橋剤成分(a03)との反応温度、および(a01)及び(a02)、必要により(a04)からなる重合体中の活性水素と(a03)との反応温度は50～130℃、好ましくは80～110℃である。

必要に応じて溶剤および触媒を使用できる。該溶剤の具体例としては、ケトン系溶剤[MEK、MIBK等]、エステル系溶剤[酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等]、芳香族系溶剤[トルエン、キシレン等]、ニトリル系溶剤[アセトニトリル等]、エーテル系溶剤[テトラヒドロフラン、石油エーテル、ジエチルエーテル等]、その他溶剤[DMF等]が挙げられる。

該触媒の具体例としては、有機金属化合物[ジブチル錫ジラウレート、ネオデカン酸ビスマス等]、アミン類[トリエチルアミン、トリエチルトリアミン等]が挙げられる。

(a01)と(a02)および必要に応じて用いられる(a04)との反応は、反応温度は30℃～120℃、好ましくは40～90℃である。必要に応じて溶剤および重合開始剤、連鎖移動剤を使用することができる。該溶剤としては例えば前述の溶剤を使用できる。該重合開始剤は公知の開始剤を使用でき例えばアゾ化合物、過酸化物が挙げられる。連鎖移動剤としてはラウリルメルカプタンなど公知の物が使用できる。

【0031】

架橋構造を有するマレイミド共重合体(A0)からなる微粒子粉末(A)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) まず、懸濁重合等によりマレイミド単量体(a01)の微粉末を得る。しかる後、マレイミド単量体と共重合可能な活性水素を有する単量体(a02)の活性水素部分と架橋剤成分(a03)からなる反応生成物をマレイミド単量体の微粉末(a01)必要によりマレイミド単量体と共重合可能で活性水素を有しない単量体(a04)を加えて重合させて(A0)からなる微粒子粉末(A)を得る方法。

(2) 懸濁重合等により得られた(a01)および(a02)、必要により(a04)を加えて重合させ、微粒子粉末の重合体を得る。該重合体に(a03)を加えて、架橋反応を行わせ微粒子粉末(A)を得る方法。

(3) 塊状重合で(A0)を得た後、粉砕することで微粒子粉末(A)を得る方法。

上記のうち、(1)が好ましい。

【0032】

これらマレイミド共重合体微粒子粉末(A)は1種を単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

上記微粒子粉末(A)の配合割合としては、樹脂粉末組成物の流動性(粉流れ性)およびブロッキングの観点から、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)に対して好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.6重量%以上であり、金型汚れの観点から好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1.5重量%以下である。

【0033】

上記微粒子粉末(A)の粒径としては、樹脂粉末組成物の流動性(粉流れ性)の観点から、好ましくは0.1 μ m以上、さらに好ましくは0.5 μ m以上であり、好ましくは100 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以下である。

上記微粒子粉末(A)の形状は特に問われないが、成形時の材料の流れ性の面から、球形又はそれに近いことが望ましい。

【0034】

上記マレイミド共重合体(A0)の数平均分子量としては、耐熱性の観点から、好ましくは5,000以上、さらに好ましくは7,000以上であり、樹脂粉末組成物の熱溶解性の観点から好ましくは20,000以下、さらに好ましくは18,000以下である。

なお、ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレン等の分子量標準サンプルから得た検量線をもとに算出できる。以下数平均分子量は本方法で測定する。

【0035】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物は、金型温度が好ましくは200～300℃、さらに好ましくは210～280℃でスラッシュ成形される。マレイミド共重合体微粒子粉末(A)は、この温度範囲では溶解しない。

また、本発明に使用される熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)は、上記温度範囲で溶解可能である。

【0036】

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)(以下単に(B)ともいう)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1)ウレタン結合およびウレア結合の組成を有し、水および分散安定剤存在下で、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとブロックされた鎖伸長剤(例えばケチミン化合物)とを反応させる方法で製造されるもの。具体的には例えば特開平8-120041号公報等に記載されたものを使用することができる。

(2)ウレタン結合およびウレア結合の組成を有したウレタンプレポリマーを、該ウレタンプレポリマーが溶解しない有機溶剤および分散安定剤存在下で、鎖伸長剤(例えばジアミンおよび/またはグリコール)とを反応させる方法で製造されるもの。具体的には例えば特開平4-202331号公報等に記載されたものを使用することができる。

(3)ジイソシアネート、高分子グリコール、必要に応じて鎖伸長剤(低分子グリコール、低分子ジアミン)を反応させることで熱可塑性ポリウレタン樹脂の塊状物を得る。ついで粉末化(例えば冷凍粉碎、熔融状態下細孔を通し切断する方法)する方法で製造される物。

(B)の平均粒径は、好ましくは10～500 μ m、さらに好ましくは70～300 μ mの範囲にある。

(B)は、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物の重量に対して、好ましくは40～99重量部、さらに好ましくは50～90重量部配合される。

【0037】

また、本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物には、必要に応じて、上記の成分以外に、本発明に特有の効果である金型汚れを起こさずブロッキング防止を行える範囲で、添加助剤(D)が添加される。添加助剤(D)としては、公知慣用の顔料、無機充填剤、可塑剤、離型剤、有機充填剤、分散剤、紫外線吸収剤(光安定剤)、酸化防止剤等が添加出来る。

添加剤(D)は、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物の重量に対して、好ましくは0～60重量部、さらに好ましくは10～50重量部添加される。

【0038】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を混合する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)、マレイミド共重合体微粒子粉末(A)及び、必要に応じて添加される添加剤(D)をドライブレンドする方法。

(2) 必要に応じて添加される添加剤(D)存在下で熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を製造し、その後マレイミド共重合体微粒子粉末(A)をドライブレンドする方法。

このうち(1)の方法が好ましい。

【0039】

上記混合に使用する混合装置としては、公知の粉体混合装置を使用でき、容器回転型混合機、固定容器型混合機、流体運動型混合機のいずれも使用できる。例えば固定容器型混合機としては高速流動型混合機、複軸パドル型混合機や円錐型スクリー混合機を使ってドライブレンドする方法が良く知られている。これらの方法の中で、複軸パドル型混合機および円錐型スクリー混合機を使用するのが好ましい。

【0040】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物をスラッシュ成形法で成形するには、例えば、本発明の粉末組成物が入ったボックスと200～280℃に加熱した金型を共に振動回転させ、パウダーを型内で熔融流動させた後冷却後固化させ、表皮を製造する方法で好適に実施することができる。

本発明の成形用材料で成形された表皮厚さは、0.5～1.5mmが好ましい。該表皮は自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮に好適に使用される。

【0041】

以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、例中特に断りのない限り、部は全て重量部を表すものとする。

【0042】

製造例1

温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに0.5重量%のポリビニルアルコール(ケン価度88%)水溶液300部を仕込んだ。次いでN-シクロヘキシルマレイミド単量体粒子90部と2-ヒドロキシエチルメタアクリレート10部とをメチルエチルケトン20部に分散させながら仕込んだ。次に反応器内を窒素ガスで置換しながら攪拌下に65℃で4時間重合させた後、室温まで冷却し生成した重合物を取り出しメタノール中に投入して重合物を析出させた。これを分別し真空乾燥して白色の粉体(A-1-0)を得た。該粉体50部をプラネタリミキサーに仕込み、ついでヘキサメチレンジイソシアネート0.3部を仕込み80℃で5時間反応させ微粒子粉末(A-1)を得た。微粒子粉末(A-1)の平均粒径は4μm、数平均分子量は8,000であった。

【0043】

製造例2

製造例1と同様にして得られた粉体(A-1-0)50部をプラネタリミキサーに仕込み、ついでイソホロンジイソシアネート0.15部、ヘキサメチレンジイソシアネート0.15部を仕込み80℃で5時間反応させ微粒子粉末(A-2)を得た。微粒子粉末(A-2)の平均粒径は3μm、数平均分子量は12,000であった。

【0044】

製造例3

温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタアクリレート15部、ヘキサメチレンジイソシアネート0.3部およびメチルエチルケトン20部を仕込み80℃で5時間反応させ反応物(A-3-0)を得た。

別の温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに0.5重量%のポリビニルアルコール(ケン価度88%)水溶液300部を仕込んだ。次いでN-シクロヘキシルマレイミド単量体粒子85部と反応物(A-3-0)35.3部を仕込んだ。次に反応器内を窒素ガスで置換しながら攪拌下に65℃で4時間重合させた後、室温まで冷却し生成した重合物を取り出しメタノール中に投入して重合物を析出させた。これを汈別し真空乾燥して微粒子粉末(A-3)を得た。微粒子粉末(A-3)の平均粒径は5 μ m、数平均分子量は10,000であった。

【0045】

製造例4

温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに0.5重量%のポリビニルアルコール(ケン価度88%)水溶液300部を仕込んだ。次いでN-シクロヘキシルマレイミド単量体粒子85部と2-ヒドロキシエチルアクリレート15部とをメチルエチルケトン20部に分散させながら仕込んだ。次に反応器内を窒素ガスで置換しながら攪拌下に65℃で4時間重合させた後、室温まで冷却し生成した重合物を取り出しメタノール中に投入して重合物を析出させた。これを汈別し真空乾燥して微粒子粉末(A-4')を得た。微粒子粉末(A-4')の平均粒径は5 μ m、数平均分子量は7,000であった。

【0046】

実施例1

100Lのナウタミキサー内に中心粒径140 μ mの着色熱可塑性ウレタン樹脂粉末〔三洋化成工業(株)社製〕(B-1)100部、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル〔三洋化成工業(株)社製;サンフィックスEB300〕20部を投入し70℃で3時間混合した、次いで変性ジメチルポリシロキサン〔信越化学工業(株)製;X22-3710〕0.1部を投入し1時間混合した後室温まで冷却した。冷却後製造例1で得た微粒子粉末(A-1)を1部投入し、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1)を得た。

【0047】

実施例2

実施例1の微粒子粉末(A-1)の代わりに微粒子粉末(A-2)を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S2)を得た。

【0048】

実施例3

実施例1の微粒子粉末(A-1)の代わりに微粒子粉末(A-3)を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S3)を得た。

【0049】

比較例1

実施例1の微粒子粉末(A-1)の代わりに微粒子粉末(A-4')を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S4')を得た。

【0050】

比較例2

実施例1の微粒子粉末(A-1)の代わりにN-シクロヘキシルマレイミド重合体粒子〔日本油脂(株)社製;ノフレックスMP-200〕を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S5')を得た。

【0051】

比較例3

実施例1の微粒子粉末(A-1)の代わりにスチレン樹脂粉末〔平均粒径1 μ m、融点200℃;特開2000-17033号公報記載の微粒子粉末〕を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S6')を得た。

【0052】

実施例1～3のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1)～(S3)及び比較例1～3のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S4')～(S6')を使用して、下記に示す方法

で離型抵抗、表皮グロス、金型汚れ性、及び熔融性を測定し、結果を表1に示した。

【0053】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
離型抵抗(20ショット目) (kg/2.5cm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
離型抵抗(100ショット目) (kg/2.5cm)	0.5	0.5	0.4	2.7	3.0	3.3
表皮グロス(20ショット目)	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7
表皮グロス(100ショット目)	2.1	2	2	1	0.9	0.9
金型汚れ性(100ショット目)	○	○	○	×	×	×
熔融性(20ショット目)	○	○	○	○	×	○

【0054】

<評価方法>

・離型抵抗

予め270℃に加熱されたしぼ模様の入ったNi電鍍型にスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を充填し、10秒後余分な樹脂粉末組成物を排出した。270℃で更に90秒加熱、水冷してスキン(1mm)を作成した。

得られたスキンを金型に密着させた状態で2.5cm幅に切り、1端を剥がしてオートグラフにセットし、型面に対し90°の方向に200mm/minの速度にて離型して離型抵抗を測定した。

成形は100回繰り返し行い、離型抵抗は成形20回目および100回目に測定した。

・表皮グロス(光沢)

離型抵抗測定後の表皮表面について60°反射グロス(光沢)を測定した。

・金型汚れ性

離型抵抗測定後の金型表面の変色状態を目視観察した。

(評価基準)

○: 変色なし

△: 変色あり

×: 著しく変色

・熔融性

離型抵抗測定後の表皮裏面を目視で観察し、熔融性を判定した。

(評価基準)

○: 均一に熔融し光沢を有している。

△: 一部未熔融の粉があるが光沢を有している。

×: 裏面に光沢がない。

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 L 31:58	B 2 9 L 31:58	

(72)発明者 深町 武司
京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 丸山 大地
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野村 真人
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム (参考) 4F205 AA21E AA31 AA40E AB03 AB07 AB19 AC04 AH26 AM32 GA13
GB01 GC04 GE02 GE24 GF02 GF41 GN01 GN13
4J002 BH022 CK021